

532612

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/039744 A1

(51) 国際特許分類⁷: C04B 16/06,
28/02, D06M 10/02, 11/07, E04G 21/02

(JP). 中島 和政 (NAKASHIMA,Kazumasa) [JP/JP]; 〒712-8502 岡山県 倉敷市 水島中通 1 丁目 4 番地 萩原工業株式会社内 Okayama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013883

(74) 代理人: 枝熊 弘穂 (KASEGUMA,Hirotoshi); 〒720-0806 広島県 福山市 南町 2 番 6 号 山陽ビル 2 階 Hiroshima (JP).

(22) 国際出願日: 2003年10月29日 (29.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) 優先権データ:
特願 2002-315980
2002年10月30日 (30.10.2002) JP

特願 2002-315987
2002年10月30日 (30.10.2002) JP

特願 2002-316584
2002年10月30日 (30.10.2002) JP

特願 2002-316630
2002年10月30日 (30.10.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 萩原工業株式会社 (HAGIHARA INDUSTRIES INC.) [JP/JP]; 〒712-8502 岡山県 倉敷市 水島中通 1 丁目 4 番地 Okayama (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 矢吹 増男 (YABUKI,Masuo) [JP/JP]; 〒712-8502 岡山県 倉敷市 水島中通 1 丁目 4 番地 萩原工業株式会社内 Okayama (JP)

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

(54) Title: POLYPROPYLENE FIBER FOR CEMENT REINFORCEMENT, MOLDED CEMENT MADE WITH THE FIBER, METHOD OF CONSTRUCTING CONCRETE STRUCTURE, AND METHOD OF SPRAY CONCRETING

(54) 発明の名称: セメント強化用ポリプロピレン繊維、ならびに該繊維を用いたセメント成形体、コンクリート構造物の施工方法、および吹き付けコンクリート工法

(57) Abstract: Polyolefin resin fibers for cement reinforcement which have hydrophilicity imparted thereto and show excellent adhesion to cement matrixes. The fibers are ones which have been formed from a polypropylene resin by spinning and have undergone a surface modification treatment selected between oxidation treatment and fluorination treatment so that the fiber surface has an index of wetting of 38 dyn/cm or higher. The polypropylene resin fibers for cement reinforcement, when used in the application or placing of various mortars or concretes, give cement moldings improved in flexural toughness such as flexural strength and impact strength.

(57) 要約: ポリオレフィン樹脂繊維に対して親水性を付与し、セメントマトリックスとの接着性に優れたセメント強化用ポリオレフィン樹脂繊維であり、ポリプロピレン系樹脂から紡糸し、その繊維表面に対して酸化処理或いはフッ素化処理からなる表面改質処理を施し、繊維表面の濡れ指数を 38 dyn/cm 以上にしてある。そしてこのセメント強化用ポリプロピレン樹脂繊維を各種モルタルやコンクリートの施工に用いて、セメント成形物の曲げ強度や衝撃強度など曲げタフネスを向上させる。

WO 2004/039744 A1

明細書

形体、コンクリート構造物の施工方法、および吹き付けコンクリート工法

技術分野

10 本発明は、セメントマトリックスとの接着性に優れ、モルタルやコンクリートなどの補強効果に優れたセメント強化用ポリプロピレン繊維、並びにこのセメント強化用ポリプロピレン繊維を用いた繊維補強セメント成形体、及びこのセメント強化用ポリプロピレン繊維を用いたコンクリート構造物の施工方法とこのセメント強化
15 用ポリプロピレン繊維を用いた吹付けコンクリート工法に関するものである。

背景技術

従来から、モルタルやコンクリートを用いたセメント成形品、
20 または建築物の外壁、トンネルの内壁、傾斜法面などが構築されているが、これらは、成形体としては比較的脆性が大であり、引張強度、曲げ耐力、曲げタフネス、耐衝撃性などの物性が充分でないと壁面のひび割れによる水漏れや外壁の剥離落下事故などが生じる危険性がある。そのため、これらセメント成形品の補強材
25 として、近年では鋼繊維やポリビニルアルコール樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリアミド樹脂などの合成樹脂繊維が用いられている(例えば、日本国公開特許公報特開昭63-303877号、同公報特開平8-218220号、同

特開平9-86984号、日本国公告特許公報特公平1-40786号参照)。

しかしながら、鋼纖維を混入したコンクリートは、鋼纖維の比重が7.8と重いために材料の運搬や混入作業が困難であり、また、吹付けコンクリートに於いては、吹付け時のね返りにより落下した鋼纖維の踏み抜きによる怪我の虞があり、さらに鋼纖維が鏽びる、などの欠点も指摘されている。

ポリビニルアルコール纖維を混入したコンクリートは、纖維自身が吸水性を有し、また、纖維がアルカリで高温になると加水分解を起こし、さらに纖維を混入しないものに対してはスランプが著しく低下する傾向にあり、吹付けに必要なスランプを確保するために単位水量を増加させなければならない、などの不都合がある。

また、セメント成形品の養生は、寸法安定性の向上、養生時間の短縮などの目的でオートクレーブで行うことが近年は増加しており、こうしたオートクレーブ養生を行う場合には、ポリオレフィン系以外の纖維は、耐熱アルカリ性の不足から劣化してしまうために補強纖維として用いることができないという問題があった。

一方、ポリオレフィン樹脂は、その分子構造内に親水性基やセメントとの接着性に有効な官能基がほとんど存在していないため、セメントマトリックスとの接着性が極めて悪く、ポリオレフィン樹脂纖維で補強したセメント成形体を破壊すると纖維が容易に引き抜けてしまい、纖維の引き抜き抵抗による衝撃強度や曲げ破壊エネルギーの増大は認められても、曲げ強度を大きく向上させるには至っていない。

かかるポリオレフィン系纖維のセメントとの親和性を改良するために、各種の無機微粒子やポリ酢酸ビニルなどの親水性高分子物質を纖維に添加する方法も提案されているが、樹脂纖維全体に

異物を混入させるため、延伸性が損なわれ、充分な繊維強度が得られない上に、樹脂繊維の表面部分にある改質剤以外は親和性の向上に寄与せず、添加量の割に充分な改質効果が得られるものではなかった。

- 5 他方、纖度が 100 dt 以下、纖維長さが 5 mm 以下の単糸や集束糸、あるいはスプリット糸の短纖維からなるポリオレフィン系纖維は、これらの纖維形状では、ファイバーボールという纖維塊を生成したり、嵩高となってセメント中への均一分散がし難いものであり、また分散性を良くするために纖度を太くすると、セ
10 メントとの接着性が劣るために、曲げ応力がかかると纖維が引き抜けてしまうなど、充分な補強効果を奏すことができなかった。

- これに対し、纖維断面に特定の平均扁平率の凹凸を付形した単糸纖度 200 dt 以上の太いフィラメントを纖維長さ 5 mm 以上に長く切断してなるポリプロピレン纖維に、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステルとポリオキシアルキレン脂肪酸エステルからなる界面活性剤などを夫々塗布する方法が提案されている（日本国公開特許公報特開平 11-116297 号参照）が、この界面活性剤はポリオレフィン系樹脂纖維との接着性がないため、セメントマトリックスと接着したとしても、
20 ポリオレフィン系樹脂纖維とセメントマトリックス間に充分な接着力が得られず、セメント成形物の曲げタフネスを向上させることはできなかった。

- 本発明は、上記のような従来技術の問題点を解消するためになされたもので、ポリオレフィン系纖維に対して親水性を付与でき、セ
25 メントとの分散性や物理的結合が良好でセメントマトリックスとの接着性が優れ、セメント成形物の曲げ強度、衝撃強度や曲げタフネスを向上させることができるセメント強化用ポリプロピレン纖維、並びにこのセメント強化用ポリプロピレン纖維を用いた纖維補

強セメント成形体、及びこのセメント強化用ポリプロピレン繊維を用いたコンクリート構造物の施工方法とこのセメント強化用ポリプロピレン繊維を用いた吹付けコンクリート工法を提供することを目的とする。

5

発明の開示

本発明は、基本的には特定のポリオレフィン系樹脂からなる繊維表面に対して特定の表面改質処理を施すことにより、その繊維表面の濡れ指数を増大させて、親水性が改良されたセメント強化用繊維とする。即ち、ポリプロピレン系樹脂から紡糸し、その繊維表面に対して酸化処理或いはフッ素化処理からなる表面改質処理を施し、繊維表面の濡れ指数を 38 dyn/cm 以上になしたセメント強化用ポリプロピレン繊維としてある。これによって、ポリプロピレン繊維とセメントとの界面に於ける優れた親和性を付与することができる所以あり、セメントマトリックスとの接着性に優れ、曲げ強度や衝撃強度に優れたセメント成形物の製造が可能となる。

この際、紡糸した繊維表面に、凹凸を付形した単糸織度 200 dtex 以上のモノフィラメントとすることにより、一般的に太い繊維のものではセメントとの接触面積が減少させられるという欠点を補って、セメントとの物理的結合を良好となし、曲げタフネスに優れたセメント成形物の製造が可能となる。

また、本発明は、繊維表面の酸化処理をコロナ放電処理となし、処理後の繊維表面の濡れ指数を $40 \sim 90 \text{ dyn/cm}$ の範囲とするセメント強化用ポリプロピレン繊維となしたりする。

また、本発明は、繊維表面のフッ素化処理をフッ素ガス濃度 $5 \sim 40 \text{ 容量\%}$ の範囲で行い、処理後の繊維表面の濡れ指数を $50 \sim 90 \text{ dyn/cm}$ の範囲とするセメント強化用ポリプロピレン繊維となしたりする。

また、本発明は、上記の如く構成されるポリプロピレン繊維の適量をセメント、細骨材及び水を含有するモルタル混合物に添加したセメント組成物から製造させた繊維補強セメント成形体である。

また、本発明は、上記の如く構成されるポリプロピレン繊維の一
5 定量をセメント、細骨材、粗骨材及び水を含有するコンクリート混
合物に混合させて製造するコンクリート構造物の施工方法である。

また、本発明は、上記の如く構成されるポリプロピレン繊維の適
量をセメント、細骨材、粗骨材及び水を含有するコンクリート混
合物に混合し、これら混合物を被施工面に一定肉厚寸法に吹付ける吹
10 付けコンクリート工法である。

発明を実施するための最良の形態

本発明において繊維原料に用いられるポリプロピレン系樹脂とは、プロピレン単独重合体、エチレン-プロピレンブロック共重
15 合体あるいはランダム共重合体などのポリプロピレン共重合体またはそれらの混合物を使用することができる。これらの中では高
強度、耐熱性を要求されるセメント強化用としてプロピレン単独
重合体が望ましく、特にアイソタクチックペンタッド分率0.9
5 以上のものを選択することが望ましい。ここに、アイソタクチ
20 ックペンタッド分率とは、A. Zambelli等によつてMacromolecules
6 925(1973)に発表された、¹³C-NMRを使用して測定される
ポリプロピレン分子内のペンタッド単位でのアイソタクチック分
率を意味する。

このポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート(以下、MFR
25 と略記する)は、連続的な安定生産性の点で0.1~50g/10
分の範囲、より好ましくは1~10g/10分の範囲から選択す
るのがよい。

ポリプロピレン系樹脂には、その紡糸の過程において必要に応

じ他のポリオレフィンが添加されてもよい。ここで他のポリオレフィンとしては、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレジーアクリル酸アルキル共重合体などのポリエチレン系樹脂、
5 ポリブテン-1等である。

上記ポリプロピレン組成物には、その使用目的により本発明の主旨を逸脱しない範囲において、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、帶電防止剤、無機充填材、有機充填材、架橋剤、発泡剤、核剤などの添加剤を配合してもよい。

10 本発明で紡糸されるポリプロピレン纖維は、その主体となる纖維形状は任意太さのモノフィラメントを切断した短纖維であって、その製造方法としては特に限定されるものではなく、円形や楕円形、異型、連糸形状のダイスからフィラメントを押し出す製造技術を採用することができる。

15 例えば、公知の溶融紡糸方法を採用することができ、高倍率の延伸処理の可能な連糸形状ダイスを用いて紡糸を行ったりする。この場合、ポリプロピレンを連糸形状ダイスから溶融押出し、次に押出された連糸形状テープのまま延伸処理を施し纖維を形成する。

20 連糸形状ダイスは少なくとも2個のノズルをシリーズに連結した形状を有しているが、通常5～20個、好ましくは10～15個のノズルを連結した形状である。

また、本発明のモノフィラメントは比較的太いモノフィラメントを切断した短纖維であってもよく、この場合、上記のような単層フィラメントの他に、ポリプロピレン高融点成分を芯層とし、
25 ポリプロピレン低融点成分を鞘層とする複合モノフィラメントを使用することもできる。この製造方法は、各層のポリプロピレンを押出機で溶融混練し、2層の吐出孔が略同心円上に設けられた

ダイスの中心吐出孔より高融点成分からなる芯層を供給し、その外面に低融点成分からなる鞘層を押出して被覆して複合モノフィラメントを得るものである。

この場合に実質的な強力が芯層の物性に依存するため、高融点成分としてプロピレン単独重合体、アイソタクチックポリプロピレンなどを使用することが好ましく、一方低融点成分としては、プロピレンーエチレンブロック共重合体及びランダム共重合体、シンジオタクチックポリプロピレンなどが好ましい。こうして得られる複合モノフィラメントを使用することで、コンクリート成形時の加熱養生におけるポリプロピレン繊維の熱劣化を抑制することができる。

次に、上記モノフィラメントは熱延伸及び熱弛緩処理を施し、この熱処理によってフィラメントの剛性を高めて、伸びの小さいセメント強化用として好適なポリプロピレンモノフィラメントが得られる。この熱延伸はポリプロピレンの融点以下、軟化点以上の温度下に行われ、通常は延伸温度が90～150℃、延伸倍率は通常5～12倍、好ましくは7～9倍である。熱延伸法としては、熱ロール式、熱板式、赤外線照射式、熱風オープン式、熱水式などの方式が採用できる。

延伸されたポリプロピレンフィラメントの引張強度は5 g / dt以上であり、好ましくは、6 g / dt以上である。また、引張伸度は20%以下であり、好ましくは、15%以下である。引張強度、引張伸度がこれらの範囲を外れるとセメント強化用ポリプロピレン繊維としての強力が不充分となり好ましくない。

上記方法により形成されるポリプロピレンモノフィラメントの単糸織度は5～10,000デシテクス（以下dtと略す）であり、好ましくは10～6,500 dtの範囲である。この際、比較的細い単糸織度5～100 dtのものは、例えば繊維長3～3

0 mm、好ましくは 5 ~ 15 mm の短纖維にカットされ、比較的大い単糸纖度 200 ~ 10,000 dt の範囲のものは、5 ~ 10
5 mm、好ましくは 20 ~ 70 mm にカットされる。纖維長が 3
mm 未満では、セメントからの抜けが生じ、100 mm を越える
と分散性が不良となり好ましくない。

上記単糸纖度が 5 dt 未満では、纖維が細すぎてコンクリート
混和物中の分散が不均一でファイバーボールになり易く、施工性
や補強性の点で問題となり、一方、単糸纖度が 200 dt を超える
10 と纖維のコンクリート混和物との接触面積が減少し曲げ応力に
対して引き抜け易くなり補強効果が劣り好ましくないため、本発
明では、この単糸纖度 200 dt 以上の比較的大いものには、紡
糸、熱延伸の次工程として、表面に凹凸を付形させることが必要
である。これによって、纖維とコンクリートとの接触面積を増加
させて、コンクリート硬化後の纖維の引き抜けを抑制して補強効
15 果を高めることができるのである。この表面に凹凸を付形する方
法としては、モノフィラメントをエンボス加工する方法が挙げら
れる。エンボス加工は、モノフィラメントを延伸前または延伸後
にエンボスロールを通すことにより行なうもので、モノフィラメ
ントの長手方向に連続して凹凸が形成されるものである。

20 ここで、エンボスの長さ及び深さ等の形状は任意のものでよい
が、押し潰しによる纖維断面の平均偏平率 1.5 / 1 ~ 7 / 1 の
範囲であることが必要とされる。この平均偏平率とは、付形され
た多様な形状の纖維断面における幅と高さの平均的な比率を示
した数値であり、平均偏平率が 1.5 / 1 未満であると纖維表面に
25 対する凹凸付形が少ないため平滑表面纖維と補強効果の差が認め
られなく、一方、平均偏平率が 7 / 1 を超えると付形による強度
劣化が著しく、また前記所定纖度の纖維においてはコンクリート
中への分散性が悪化する傾向にあり問題となる。

本発明に於いては、上記ポリプロピレン繊維表面に対して、酸化処理或いはフッ素化処理からなる表面改質処理を施してなり、その繊維表面の濡れ指数が 38 dyn/cm 以上となしてあることを特徴とする。この濡れ指数が 38 dyn/cm 未満では、ポリオレフィン系樹脂繊維に対して充分付与させることができず、セメント成形物の曲げ強度や衝撃強度を向上させることができないので好ましくない。

酸化処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、フレームプラズマ処理、電子線照射処理、紫外線照射処理より選ばれた少なくとも一種の処理方法であり、コロナ放電処理、プラズマ処理が好ましい。

コロナ放電処理は、通常用いられている処理条件、例えば、電極先端と被処理基布間の距離 $0.2 \sim 5 \text{ mm}$ の条件で、その処理量としては、ポリプロピレン繊維 1 m^2 当たり $5 \text{ W} \cdot \text{分}$ 以上、好ましくは $5 \sim 200 \text{ W} \cdot \text{分}/\text{m}^2$ の範囲、さらに好ましくは $10 \sim 180 \text{ W} \cdot \text{分}/\text{m}^2$ の範囲である。 $5 \text{ W} \cdot \text{分}/\text{m}^2$ 未満では、コロナ放電処理の効果が不十分で、上記繊維表面の濡れ指数を上記範囲内にすることができず、セメント成形物の曲げ強度や衝撃強度を向上させることができない。

プラズマ処理工程は、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、ネオン、キセノン、水素、窒素、酸素、オゾン、一酸化炭素、二酸化炭素、二酸化硫黄等の単体ガスまたはこれらの混合ガス、例えば、酸素濃度 $5 \sim 15$ 容量%を含有する酸素と窒素の混合ガスを大気圧近傍の圧力下で、対向電極間に電圧を印加してプラズマ放電を発生させることによって、プラズマジェットで電子的に励起せしめた後、帶電粒子を除去し、電気的に中性とした励起混合ガスを、プラスチック基材の表面に吹きつけることにより実施できる。プラズマ処理条件としては、例えば、処理するプラスチック基材が通過する電極間

の距離は、基材の厚み、印加電圧の大きさ、混合ガスの流量等に応じて適宜決定されるが、通常 $1 \sim 50$ mm、好ましくは $2 \sim 30$ mm の範囲であり、上記電極間に印加する電圧は印加した際の電界強度が $1 \sim 40$ kV/cm となるように印加するのが好ましく、その際の交流電源の周波数は、 $1 \sim 100$ kHz、好ましくは、 $1 \sim 10$ 0 kHz の範囲である。

フレームプラズマ処理工程は、天然ガスやプロパンを燃焼させた時に生じる火炎内のイオン化したプラズマを、プラスチック基材の表面に吹きつけることにより実施できる。

電子線照射処理工程は、プラスチック基材の表面に、電子線加速器により発生させた電子線を照射することにより行われる。電子線照射装置としては、例えば、線状のフィラメントからカーテン状に均一な電子線を照射できる装置「エレクトロカーテン」（商品名）を使用することができる。

紫外線照射処理工程は、たとえば $200 \sim 400$ m μ の波長の紫外線を、プラスチック基材の表面に照射することにより実施される。

フッ素化処理としては、例えば、上記ポリプロピレン繊維表面に酸素の存在下でフッ素ガスを接触させて、ポリプロピレン繊維表面に表面酸化層を形成させ、その表面の濡れ指数を上記の範囲に改良するものとし、例えば、ポリオレフィン樹脂繊維を酸素ガス濃度 $60 \sim 95$ 容量% の存在下で、フッ素ガス濃度 $5 \sim 40$ 容量% の範囲で行なわれる。また、反応操作及び制御等を容易に行うために反応圧力を比較的に低圧力で行うのが好ましく、特に 50 Pa 以下が好ましい。このフッ素化処理の形式としては、回分式方式、連続式方式のいずれでも良く、また、処理温度としては、通常 $10 \sim 100$ °C の範囲、好ましくは $10 \sim 40$ °C の範囲内で行われる。さらに、処理時間としては、フッ素ガスの濃度、圧力または処理温度等によつても異なるが、通常、 $10 \sim 2$ 時間、好ましくは 30 秒～ 60 秒の

範囲内で行われる。

上記フッ素化処理を回分法で行う場合は、予めポリプロピレン樹脂繊維を反応容器内に仕込んだ後、真空脱気し、さらに酸素ガスを 60～95 容量% を導入し、次いで、フッ素ガスを 5～40 容量% の範囲で導入して、処理温度として、10～100 °C の条件でフッ素化処理を行うのが望ましい。また、フッ素化処理後は、反応容器内の未反応ガスを排除し、さらに不活性ガスを用いて反応容器中を十分置換、換気する等をしてフッ素化処理したポリプロピレン繊維を得る。

本発明のセメント強化用ポリプロピレン繊維は、モルタルまたはコンクリートに混合して、種々の実施態様で使用することができる。

例えば、ポリプロピレン繊維をセメントまたはコンクリートに混合して、成形によりセメント成形品を製造する方法、ポリプロピレン繊維を混入して、打設、塗布によりモルタル構造物またはコンクリート構造物を施工する方法、ポリプロピレン繊維をモルタル又はコンクリートに混入し、吹付けによりモルタル構造物又はコンクリート構造物を施工する方法等が挙げられる。

ポリプロピレン繊維をモルタルに混合する場合は、セメント、細骨材、水及び適量の混和材に配合して用いられる。

また、ポリプロピレン繊維をコンクリートに混合する場合は、セメント、細骨材、粗骨材、水及び適量の混和剤に配合して用いられる。ここで、セメントとしてはポルトランドセメント、高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント等の水硬性セメントまたは石膏、石灰等の気硬性セメント等のセメント類が挙げられ、細骨材としては川砂、海砂、山砂、珪砂、ガラス砂、鉄砂、灰砂、その他人工砂などが挙げられ、粗骨材としてはレキ、砂利、碎石、

スラグ、各種人工軽量骨材などが代表的に挙げられる。

セメント成形品を製造する際に、ポリプロピレン繊維をセメントに混合する方法としては、セメント粉体にポリプロピレン繊維を分散する方法、セメントスラリー中にポリプロピレン繊維を分散するプレミックス法、セメントとポリプロピレン繊維及び水を同時に吹き付けるスプレーアップ法など公知の方法を用いることができる。

ポリプロピレン繊維の配合量は、セメントに対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。配合量が0.1重量%未満では補強効果が劣り、10重量%以上では均一な分散が困難である上に、曲げ強度が低下するので、好ましくない

このようにして得られたセメントスラリーを、用途により抄造成法、押出成形法、注入成形法など公知の成形法に従って成形し、常温で数十日間大気中または水中に放置する自然養生法または2～3日常温で放置後100～200℃の温度で処理されるオートクレーブ養生法により養生硬化したセメント成形品とすることができる。

本発明のポリプロピレン繊維を用いて製造されるセメント成形品の用途としては、あらゆるセメント製品にわたるものであるが、例えば建造物の壁材、床材コンクリート、仕上げモルタル、防水コンクリート、スレート屋根材など、或いは土木関係部材としては道路、滑走路などの舗装、道路標識、側溝などの道路部材、下水管、ケーブルダクトなどのパイプ類、漁礁、護岸ブロック、テトラポットなど、その他各種構築物として枕木、ベンチ、フラワーポットなどに使用できる。

また、本発明のポリプロピレン繊維をモルタル構造物の施工に用いる場合には、セメント、細骨材、水、適量の混和剤と共に同時、或いはモルタルが練り上がった状態でポリプロピレン繊維を混入

して攪拌し、これを打設、塗布することによりモルタル構造物を施工する。また、コンクリート構造物を施工する際には、セメント、細骨材、粗骨材、水、適量の混和剤とともに同時に、或いはコンクリートが練り上がった状態でポリプロピレン繊維を混入して攪拌し、
5 これを打設、塗布することによりコンクリート構造物を施工する。

さらに、本発明のポリプロピレン繊維を用いる場合、この配合量は、セメント、細骨材、粗骨材、水等よりなるコンクリート混合物 1 m^3 に対してポリプロピレン繊維を $4 \sim 19\text{ kg}$ 、好ましくは $6 \sim 14\text{ kg}$ を配合して分散させることが肝要である。これは、
10 ポリプロピレン繊維の配合量が 19 kg を超えてもコンクリート中に繊維が均一に分布しないために曲げタフネスは増大しないし、一方、配合量が 4 kg 未満では吹付け時にはね返りが大きく、また硬化後補強効果が小さい。

この場合の混合する方法としては、セメント、細骨材、粗骨材、
15 水等よりなるコンクリート混合物を投入してベースコンクリートとし、このベースコンクリートを混練後に、ポリプロピレン繊維を投入し混練を行なうことが好ましく、混練時間は1回当たりの混合量によるが、一般的にベースコンクリートの混練は $45 \sim 90$ 秒、ポリプロピレン繊維を投入後の混練についても $45 \sim 90$ 秒の範囲が適當とされる。
20

加えて、吹付けコンクリート工法においては、本発明のポリプロピレン繊維を前記配合量で使用する場合、スランプの範囲を $8 \sim 21\text{ cm}$ に調整するのが好ましい。これは、スランプが 8 cm 未満では吹付け作業が困難となり、 21 cm を超えるとはね返りが大きくなるので好ましくない。このようなスランプの範囲で吹付けコンクリート工法を実施するための吹付けノズルは、ノズルを吹付け面に直角に配置すること、及びノズルと吹付け面の距離を $0.5 \sim 1.5\text{ m}$ とすることが有効となる。
25

このようにして本発明のポリプロピレン繊維を混合させたコンクリート混合物は、吹付けコンクリートとして、トンネル（斜坑、立坑を含む）や大空洞構造物の覆工、法面、斜面あるいは壁面の風化や剥離・剥落の防止、トンネル、ダム及び橋梁の補修・補強工事等に使用される。

以下、実施例によって、本発明のポリプロピレン繊維の有効性を説明する。

実施例 1 :

10 ポリプロピレン ($MFR = 1.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$) を押出機に供給し、樹脂温度 230°C で、 $2 \text{ mm} \phi \times 10$ 孔の連糸形状ノズルから押出し、熱板接触式延伸法で延伸温度 130°C 、アニーリング温度 135°C 、延伸倍率 12 倍に延伸した。得られた延伸糸の単糸繊度は 50 dt であった。

15 この延伸糸の表面に表面酸化処理としてコロナ放電処理をポリプロピレン延伸糸表面 1 m^2 当たり $20 \text{ w} \cdot \text{分}$ で処理を行った。得られたポリプロピレン延伸糸表面の濡れ指数は、 42 dyn/cm であった。

上記ポリプロピレン延伸糸を 10 mm 長になるようにカットし、
20 短繊維を得た。

セメント成形品の成形は J I S R 5 2 0 1 に準拠して行った。すなわちポルトランドセメント 100 重量部と標準砂 200 重量部とを十分混合し、上記配合物を 5 重量部添加し、水 65 重量部を加えて全体が均一になるように混練した後、 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ の型枠に流し込み、大気中、常温で 48 時間放置した後、オートクレープ中で 165°C 、20 時間養生を行った。

得られた成形物の曲げ強度は 26.0 MPa 、シャルピ衝撃強度は 9.5 KJ/m^2 、分散性は良好であった。

(試験方法)

(1) M F R : J I S K 6 9 2 2 - 1 準拠

(2) 曲げ強度 : J I S A 1 . 4 0 8 準拠

(3) シャルピー衝撃強度 : J I S B 7 7 2 2 準拠

5 (4) 分散性評価 : ポリプロピレン繊維とセメントを混練しセメントスラリーを作成し、表面の状態を目視により評価した。

実施例 2 :

コロナ放電処理をポリプロピレン延伸糸表面 1 m²当たり 30 w・分で処理し、得られたポリプロピレン延伸糸表面の濡れ指数が 45 dyn/cm としたこと以外は、実施例 1 と同様にして行った。

得られた成形物の曲げ強度は 26.5 MPa、シャルピー衝撃強度は 9.8 KJ/m²、分散性は良好であった。

15 実施例 3 :

実施例 1 と同様にして延伸糸を作成し、これを 10 mm 長にカットした短纖維を反応容器内に仕込んだ後、真空脱気し、酸素ガス 80 容量 % を導入し、次いで、フッ素ガス 20 容量 % を導入して、10 Pa の圧力下で 20 °C で反応させた。得られたポリプロピレン短纖維の表面の濡れ指数は、60 dyn/cm であった。

この短纖維を用いてセメント成形品の成形を実施例 1 と同様にして行った。得られた成形物の曲げ強度は 28.0 MPa、シャルピー衝撃強度は 10.5 KJ/m²、分散性は良好であった。

25 比較例 1 :

表面処理剤として、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸エステル (H L B = 8.0) 50 重量 % とポリオキシエチレンオレイン酸エステル (H L B = 9.0) 50 重量 % を混合した表

面処理剤水溶液を作成し、浸漬処理後、乾燥して表面処理剤1重量%を塗布させたこと以外は、実施例1と同様にして行った。

得られた成形物の曲げ強度は19.0 MPa、シャルピー衝撃強度は6.5 KJ/m²、繊維の分散性は良好であった。

5

比較例2：

表面処理剤として、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸エステル(HLB=8.0)70重量%とポリオキシエチレンオレイン酸エステル(HLB=9.0)30重量%を混合して表面処理剤水溶液を作成し、浸漬処理後、乾燥して表面処理剤1重量%を塗布させたこと以外は実施例1と同様にセメント成形品を成形した。

得られた成形物の曲げ強度は16.5 MPa、シャルピー衝撃強度は3.5 KJ/m²、繊維の分散性は不良であった。

15

比較例3：

表面処理剤として、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸エステル(HLB=8.0)30重量%とポリオキシエチレンオレイン酸エステル(HLB=9.0)70重量%を混合して表面処理剤水溶液を作成し、浸漬処理後、乾燥して表面処理剤1重量%を塗布させたこと以外は実施例1と同様にセメント成形品を成形した。

得られた成形物の曲げ強度は17.5 MPa、シャルピー衝撃強度は2.8 KJ/m²、繊維の分散性はやや不良であった。

25

実施例4：

(1) 繊維の製造

ポリプロピレン(MFR=4.0 g/10分、Tm=163°C)を

押出機に投入して円形ノズルから紡糸して冷却した後に熱風オーブン式延伸法により、熱延伸温度 115°C、熱弛緩温度 120°C、延伸倍率 7 ~ 8 倍で延伸を行い、数種の繊度のモノフィラメントを形成し、次いで、傾斜格子柄のエンボスロールと硬質ゴムロールを用いてエンボスニップ圧を変えて平均偏平率も異なる表面に凹凸を付形したポリプロピレンモノフィラメントを得た。

このポリプロピレンモノフィラメント表面に表面酸化処理としてコロナ放電処理をポリプロピレンモノフィラメント表面 1 m²当たり 30 W・分で処理を行ない、得られたモノフィラメント表面の濡れ指数は、45 dyn/cm であった。上記ポリプロピレンモノフィラメントを繊維長が 30 mm になるように切断してポリプロピレン繊維とした。

(2) 評価試験

得られたポリプロピレン繊維につき、下記方法にてコンクリートの補強効果を試験した。その結果を表 1 に示す。

① 使用材料と配合割合

セメント：早強ポルトランドセメント(比重 = 3.12) 430 kg/m³

細骨材：木更津産山砂(表乾比重 = 2.60) 1123 kg/m³

粗骨材：青梅産碎石 1505(表乾比重 = 2.65) 491 kg/m³

水：水道水 215 kg/m³

繊維：容積として 1%

② コンクリートの混練方法

混練容量 100 リットルの強制パン型ミキサを使用し、1 パッチ 60 リットルで行う。コンクリートの練り上がり時の温度は約 20 °C とした。混練方法は細骨材、セメント、水、粗骨材を投入して 45 秒間の混練を行った後、ミキサを回転しながら補強繊維を添加して 6

0秒間混練を行い排出する。

③供試体の作成

土木学会基準「鋼纖維補強コンクリートの強度およびタフネス試験用供試体の作り方」(JSCE F552-1983)に準じた。尚、供試体は24時間後に脱型し、材齢7日まで水中養生を実施した。

④試験方法

土木学会基準「鋼纖維補強コンクリートの圧縮強度および圧縮タフネス試験方法」(JSCE G551-1983)、および土木学会基準「鋼纖維補強コンクリートの曲げ強度および曲げタフネス試験方法」(JSCE G552-1983)に準じた。

実施例5及び6：

ポリプロピレン纖維の纖度及び偏平率を表1のように変えて行ったこと以外は実施例4と同様にして行った。その結果を表1に示す。

実施例7：

実施例4と同様にしてポリプロピレンモノフィラメントを作成し、これをカットして30mm長の短纖維を得た。

この短纖維を反応容器内に仕込んだ後、真空脱気し、酸素ガス80容量%を導入し、次いで、フッ素ガス20容量%を導入して、10Paの圧力下で20°Cで反応させた。得られたポリプロピレン短纖維の表面の濡れ指数は、60dyn/cmであった。

得られたポリプロピレン纖維につき、実施例4と同様にしてコンクリートの補強効果を試験した。その結果を表1に示す。

実施例8及び9

ポリプロピレン纖維の纖度及び偏平率を表1のように変えて行

ったこと以外は実施例 7 と同様にして行った。その結果を表 1 に示す。

表 1

	繊維	繊度	扁平率	繊維重量	曲げタフネス	圧縮強度
	(-)	(dt)	(-)	(kg/m ³)	(kgf·cm)	(N/mm ²)
実施例 4	PP	3000	4.2/1	9.2	425	38.1
実施例 5	PP	6000	6.4/1	9.2	430	38.3
実施例 6	PP	500	2.6/1	9.2	418	37.8
実施例 7	PP	3000	4.2/1	9.2	451	38.1
実施例 8	PP	6000	6.4/1	9.2	461	38.3
実施例 9	PP	500	2.6/1	9.2	442	37.8
比較例 4	PP	3000	4.2/1	9.2	317	37.5
比較例 5	PP	6000	6.4/1	9.2	325	37.8
比較例 6	PP	500	2.6/1	9.2	310	37.3
比較例 7	スチール	Φ 0.6mm	3.0/1	78.0	330	37.5
比較例 8	PVA	4000	1.4/1	13.0	151	35.7

請 求 の 範 囲

1. ポリプロピレン系樹脂から紡糸し、その纖維表面に対して酸化処理或いはフッ素化処理からなる表面改質処理を施し、纖維表面の濡れ指数を 38 dyn/cm 以上になしたことを特徴とするセメント強化用ポリプロピレン纖維。
5
2. ポリプロピレン系纖維から紡糸し、表面に凹凸を付形した単纖度 200 dt 以上のモノフィラメントに対して、その纖維表面に対して酸化処理或いはフッ素化処理からなる表面改質処理を施し、纖維表面の濡れ指数を 38 dyn/cm 以上になしたことを特徴とするセメント強化用ポリプロピレン纖維。
10
3. 酸化処理はコロナ放電処理またはプラズマ処理であり、その処理後の纖維表面の濡れ指数が 40 ~ 90 dyn/cm の範囲であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のセメント強化用ポリプロピレン纖維。
15
4. フッ素化処理は、フッ素ガス濃度 5 ~ 40 容量 % の範囲で行い、その処理後の纖維表面の濡れ指数が 50 ~ 90 dyn/cm の範囲であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のセメント強化用ポリプロピレン纖維。
20
5. セメント、細骨材及び水を含有するモルタル混合物に対して、請求項 1 に記載のポリプロピレン纖維の適量を添加したセメント組成物を使用して製造されるものとなされたことを特徴とする纖維補強セメント成形体。
25
6. セメント、細骨材、粗骨材及び水を含有するコンクリート混合物に対して、請求項 2 に記載のポリプロピレン纖維の一定量を混合させて製造することを特徴とするコンクリート構造物の施工方法。
30
7. セメント、細骨材、粗骨材及び水を含有するコンクリート混

合物に対して、請求項 2 に記載のポリプロピレン纖維の適量を混合し、これら混合物を被施工面に一定肉厚寸法に吹付けることを特徴とする吹付けコンクリート工法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/13883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C04B16/06, C04B28/02, D06M10/02, D06M11/07, D04G21/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C04B7/00-28/36, D06M10/02, D06M11/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-116297 A (Hagihara Industries Inc.), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims; Par. No. [0022] (Family: none)	1-3, 5-7 1-7
X	JP 2000-264708 A (Toyobo Co., Ltd.), 26 September, 2000 (26.09.00), Claims 1, 2, 4; Par. Nos. [0003], [0008], [0026] (Family: none)	1-3, 5, 6 1-7
X	JP 2001-58858 A (Daiwabo Co., Ltd.), 06 March, 2001 (06.03.01), Claims 3, 4; Par. Nos. [0016], [0021] to [0022] (Family: none)	1-3, 5, 6 1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 05 December, 2003 (05.12.03)	Date of mailing of the international search report 24 December, 2003 (24.12.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13883

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-227074 A (Daiwabo Co., Ltd.),	1, 4-6
Y	14 August, 2002 (14.08.02), Claim 3; Par. Nos. [0003], [0018] to [0019] (Family: none)	1-7
X	EP 670291 A2 (ATOMIC ENERGY CORP. OF SOUTH	1, 2, 4-6
Y	AFRICA LTD.), 06 September, 1995 (06.09.95), Claims 1,3,6,8,9; page 2, lines 35 to 44 & JP 8-34649 A Claims 1,3,6,8,9; Par. No. [0011] & US 5744257 A	1, 2, 4-7

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ C04B16/06, C04B28/02, D06M10/02, D06M11/07, E04G21/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ C04B7/00-28/36, D06M10/02, D06M11/07

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-116297 A (萩原工業株式会社) 1999.04.27,	1-3, 5-7
Y	特許請求の範囲, [0022] (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2000-264708 A (東洋紡績株式会社) 2000.09.26,	1-3, 5, 6
Y	請求項1, 2, 4, [0003], [0008], [0026] (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2001-58858 A (大和紡績株式会社) 2001.03.06,	1, 3, 5, 6
Y	請求項3, 4, [0016], [0021]-[0022] (ファミリーなし)	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- 日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.12.03

国際調査報告の発送日 24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

大橋 賢一



4T 3029

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/13883

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-227074 A (大和紡績株式会社) 2002.08.14, 請求項3, [0003], [0018]-[0019] (ファミリーなし)	1, 4-6 1-7
X Y	EP 670291 A2 (ATOMIC ENERGY CORP. OF SOUTH AFRICA LTD.) 1995.09.06, 請求項1, 3, 6, 8, 9, 第2頁第35-44行目 & JP 8-34649 A, 請求項1, 3, 6, 8, 9, [0011] & US 5744257 A	1, 2, 4-6 1, 2, 4-7